

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
27 mars 2003 (27.03.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/024692 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :

B29C 49/04, B60K 15/03 //
B29K 23:00, 63:00, 105:26, B29L 22:00

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP02/10389

(22) Date de dépôt international :

13 septembre 2002 (13.09.2002)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

01/12016 14 septembre 2001 (14.09.2001) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :

SOLVAY (SOCIÉTÉ ANONYME) [BE/BE]; Rue du
Prince Albert, 33, B-1050 Bruxelles (BE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : FASSIAU,
Eric [BE/BE]; Avenue de Versailles, 236, B-1120 Brux-
elles (BE). LEPERS, Jean-Christophe [BE/BE]; Rue des
Anglées, 25, B-1457 Walhain (BE).

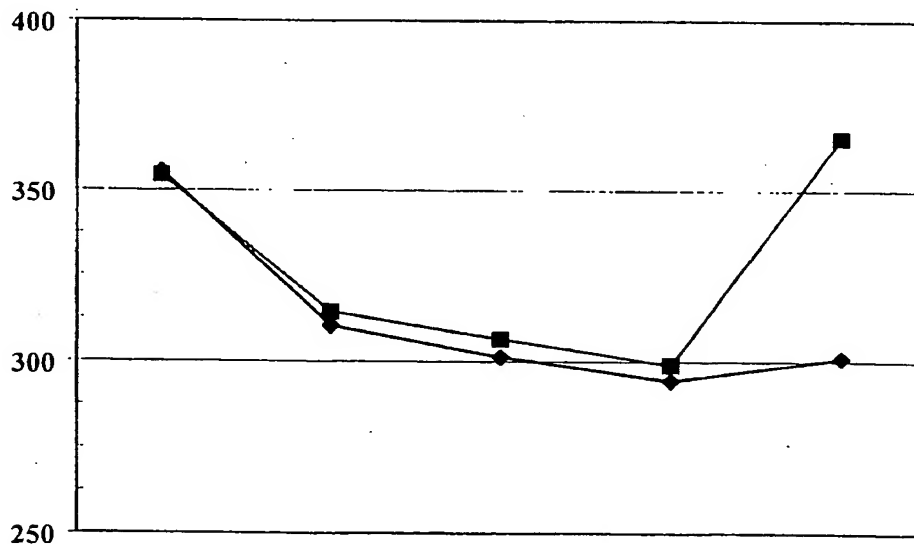
(74) Mandataires : DUFRASNE, Eugène etc.; SOLVAY (So-
ciété Anonyme), Département de la Propriété Intellectuelle,
Rue de Ransbeek, 310, B-1120 Bruxelles (BE).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD OF PROCESSING A USED HDPE BY MEANS OF EXTRUSION-BLOW MOULDING

(54) Titre : PROCEDE POUR LA MISE EN OEUVRE PAR EXTRUSION-SOUFFLAGE D'UN HDPE USAGE



(57) Abstract: The invention relates to a method of processing a used high-density polyethylene (HDPE) in particulate form by means of extrusion-blow moulding. The inventive method consists in extruding the used HDPE mixed with a polyfunctional epoxide and subsequently subjecting the extrudate to a blow moulding operation.

(57) Abrégé : Procédé pour la mise en oeuvre par extrusion-soufflage d'un polyéthylène haute densité (HDPE) usagé sous forme particulaire, selon lequel on extrude le HDPE usagé en mélange avec un époxyde polyfonctionnel, et on soumet ensuite l'extrudat à une opération de soufflage.



WO 03/024692 A1



(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- *relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii)) pour les désignations suivantes AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen*

(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

- *relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii)) pour la désignation suivante US*
- *relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii)) pour la désignation suivante US*
- *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement*

Publiée :

- *avec rapport de recherche internationale*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

Procédé pour la mise en oeuvre par extrusion-soufflage d'un HDPE usagé

La présente invention concerne un procédé pour la mise en oeuvre par extrusion-soufflage d'un HDPE (polyéthylène haute densité) ainsi que des réservoirs à carburant susceptibles d'être obtenus à l'aide de ce procédé.

5 L'utilisation croissante des matières plastiques pose depuis de nombreuses années un problème pour l'environnement. Ainsi par exemple, dans l'industrie automobile, des législations ont été prévues afin d'imposer un taux pondéral minimum de recyclage des matières plastiques utilisées. Le réservoir à carburant, qui est souvent réalisé par extrusion-soufflage de polyéthylène haute densité
10 (HDPE), est un candidat intéressant car son poids étant important, il assure à lui seul une bonne fraction du taux pondéral à recycler. Toutefois, à ce jour, aucun projet n'a abouti au soufflage de réservoirs incluant ne fût ce qu'une partie de résine recyclée. En effet, la technique d'extrusion-soufflage n'est applicable qu'à des résines ayant une bonne tenue en fondu et bien homogènes, ce qui n'est
15 généralement pas le cas avec des résines recyclées suite à la dégradation subie par la résine durant la durée de sa vie et/ou sa remise en oeuvre (reprocessing).

Généralement, les résines et en particulier, le HDPE, sont stabilisées de manière à limiter leur dégradation durant leur durée de vie en tant qu'objet solide, mais cette stabilisation ne suffit toutefois pas lors de la remise en oeuvre de résines
20 usagées. Il est dès lors connu d'ajouter à ces résines, lors de leur remise en oeuvre, un ou plusieurs stabilisants afin de permettre cette remise en oeuvre et une utilisation postérieure sans dommages. Ainsi, dans le cas du HDPE, il est connu que l'extrusion dégrade fortement les chaînes polymériques et qu'il convient de restabiliser le polymère usagé avant de le remettre en oeuvre (Kartalis et al,
25 Journal of Applied Polymer Science, Vol.73, 1775-1785 (1999)). Toutefois, une telle restabilisation ne permet généralement pas d'obtenir à la sortie de l'extrudeuse, un produit apte à la mise en oeuvre par soufflage. En effet, la plupart des résines recyclées, même restabilisées, présentent à l'état fondu, un allongement rédhibitoire sous leur propre poids, qui rend la manipulation des paraisons
30 impossible lors du soufflage.

La demande EP 1095978 décrit l'extrusion de compositions comprenant du HDPE, au moins un polymère ou oligomère polyfonctionnel ayant une température de transition vitreuse inférieure à 10°C (polysiloxane) et un époxyde

polyfonctionnel, dans des conditions impliquant une réduction de Melt Index (MI). Toutefois, l'utilisation spécifique de telles résines pour l'extrusion-soufflage, notamment de réservoirs à essence, n'est pas divulguée.

Il est apparu que, de manière surprenante, la mise en oeuvre par extrusion-soufflage d'un HDPE usagé était possible à condition de l'avoir modifié par
5 extrusion en mélange avec un époxyde polyfonctionnel. En outre, la résine ainsi modifiée présente des propriétés mécaniques améliorées par rapport à la résine vierge de base ainsi qu'une meilleure aptitude à l'imperméabilisation par fluoration.

10 La présente invention concerne dès lors un procédé pour la mise en oeuvre par extrusion-soufflage d'un polyéthylène haute densité (HDPE) usagé sous forme particulière, selon lequel on extrude le HDPE usagé en mélange avec un époxyde polyfonctionnel, et on soumet ensuite l'extrudat à une opération de soufflage.

Le HDPE qui peut être mis en oeuvre par le procédé selon la présente
15 invention peut être un homopolymère de l'éthylène ou un copolymère de l'éthylène avec un monomère tel que le propylène, le butène, l'hexène ou l'octène, en une teneur généralement supérieure à 2%, voire 4% et ne dépassant généralement pas 10%, voire 8%. Il s'agit de préférence d'un copolymère de l'éthylène et de l'hexène ayant une teneur en hexène comprise entre 4 et 8%. Cette
20 résine peut par exemple être obtenue en utilisant un catalyseur Phillips ou un catalyseur Ziegler. Les résines de type Phillips sont préférées. La densité de cette résine est généralement supérieure ou égale à 930, de préférence supérieure ou égale à 940, voire à 945 g/kg. Des résines présentant un MI (mesuré à 190°C selon la norme ISO 1133) inférieur ou égal à 1 g/10 min sous une charge de 5 kg, et
25 supérieur ou égal à 1 sous une charge de 21.6 kg, donnent de bons résultats.

Par résine usagée selon la présente invention, on entend désigner une résine ayant déjà subi au moins une mise en forme par fusion (autre qu'une simple granulation) et ayant eu une durée de vie non négligeable sous cette forme, au cours de laquelle elle a subi des phénomènes de dégradation (et en particulier,
30 d'oxydation) non négligeables. La présente invention convient particulièrement bien pour des résines « âgées », ayant été polymérisées et mise en oeuvre des mois, voire des années auparavant (20 à 25 par exemple) et ayant même été utilisées dans un environnement chimique et/ou thermique agressif, tels que les résines constitutives des réservoirs à carburant usagés.

Selon la présente invention, le HDPE est sous forme particulière c.à.d. sous la forme de particules (poudre, granules, fragments...) de manière à pouvoir effectivement être introduit dans l'extrudeuse et fondu.

5 Selon la présente invention, lors du soufflage, l'extrudat peut être utilisé tel quel ou en mélange avec de la résine usagée mais non additivée (c.à.d. n'ayant pas été extrudée en mélange avec un époxyde polyfonctionnel) et/ou avec de la résine "vierge". Par résine "vierge" selon la présente invention, on entend désigner une
10 résine n'ayant subi aucune mise en forme par fusion (à l'exception d'une éventuelle granulation) et n'ayant pas subi de dégradation significative. Selon la présente invention, l'extrudat est avantageusement utilisée en mélange avec de la résine usagée non additivée ou vierge en des proportions pondérales de 60:40 à 40:60. Des HDPE usagés d'origines différentes peuvent également être utilisés en mélange, et éventuellement également dilués avec de la résine vierge, dans les mêmes proportions que celles décrites ci-dessus.

15 L'époxyde polyfonctionnel selon la présente invention est de préférence du même type que ceux décrits dans les demandes de brevet WO 94/29377, WO 97/30112, WO 00/26286 et EP 1095978. De préférence, cet époxyde est combiné à un phénol encombré et à un phosphite (tel que décrit dans WO 94/29377), à une
20 amine secondaire aromatique (tel que décrit dans WO 97/30112), ou à un polymère ou oligomère polyfonctionnel de température de transition vitreuse inférieure à 10°C (tel que décrit dans EP 1095978). Le choix en tant qu'époxyde, d'un composé comprenant au moins une (de préférence deux) fonction époxy et au moins un (de préférence deux) groupements alkényles (tel que décrit dans WO
25 00/26286) donne de bons résultats. Le choix d'un mélange à base d'un époxyde polyfonctionnel combiné à un phénol encombré et/ou à un phosphite et/ou à un capteur d'acide donne de particulièrement bons résultats. Un tel mélange est commercialisé par CIBA GEIGY sous la dénomination commerciale Recycloblend® 660. Dans le cas de l'utilisation du mélange Recycloblend® 660, on choisira de préférence un pourcentage pondéral du Recycloblend (par rapport à
30 l'ensemble (Recycloblend+HDPE)) d'au moins 0.1%, de préférence d'au moins 0.3%, voire d'au moins 0.4%, mais ne dépassant pas 1%, de préférence 0.7% voire 0.6%. Une teneur pondérale de 0.5% donne de bons résultats.

35 D'autres additifs peuvent également être incorporés au HDPE lors du procédé de mise en oeuvre selon la présente invention. Ainsi par exemple, on peut y introduire des stabilisants (tels que les phénols et phosphites susmentionnés), du noir de carbone... le tout en des quantités usuelles (de 0 à 5 g/kg typiquement).

Dans la présente invention, l'extrusion en mélange avec l'époxyde polyfonctionnel (ou "additivation") se fait de préférence sous des contraintes en cisaillement élevées permettant d'obtenir une réduction significative du MI (mesuré à 190°C selon la norme ISO 1133 et sous une charge adaptée pour obtenir
5 une valeur supérieure ou égale à 1 g/10 min). Par « réduction significative » du MI, on entend généralement une réduction d'au moins 5%, de préférence d'au moins 10%, voire d'au moins 15% du MI par rapport à sa valeur initiale (avant extrusion).

Selon la présente invention, le HDPE peut être extrudé dans une extrudeuse
10 monovis ou double vis. Les extrudeuses double vis sont préférées car elles induisent un taux de cisaillement plus élevé, ce qui permet de fondre la matière plus rapidement. Le profil de la ou des vis de ces extrudeuses sera adapté de manière connue par l'homme de l'art. Ainsi par exemple, des éléments de malaxage seront introduits le plus tôt possible dans les vis. De préférence, ces
15 éléments malaxants sont introduits dès le premier tiers des vis. On peut également, dans le cas des extrudeuse monovis qui sont moins malaxantes, recourir à l'utilisation d'un fourreau rainuré.

L'époxyde polyfonctionnel est avantageusement prémélangé à de la résine vierge sous forme de poudre ("fluff") et est alors introduit avec la résine à
20 stabiliser dans l'extrudeuse, par la trémie principale.

Les conditions d'extrusion (vitesse de rotation, profil de température...) sont à optimiser en fonction du profil de vis choisi, en tenant compte du couple disponible sur la machine choisie. L'extrudeuse est avantageusement pourvue d'un filtre de dimensions adaptées pour filtrer efficacement le flux de matière fondue,
25 sans trop augmenter la pression.

Dans le procédé selon la présente invention, la mise en forme par extrusion-soufflage peut se faire en une seule étape, c.à.d. que le HDPE fondu sortant de l'extrudeuse où il a été additivé est directement mis sous la forme d'une paraison et que celle-ci est alors directement soufflée, en ligne avec l'extrudeuse servant à
30 l'additivation. Alternativement, et de manière préférée, le HDPE est granulé à la sortie de l'extrudeuse où il a été additivé, et il est ultérieurement soumis à une mise en forme par extrusion-soufflage, éventuellement en mélange avec de la résine usagée non additivée et/ou avec de la résine vierge. Les paramètres d'extrusion-soufflage (vitesse de vis, température...) utilisés dans ce cas sont voisins de ceux
35 utilisés pour la résine vierge.

- 5 -

De manière préférée, le procédé selon la présente invention est destiné à la fabrication de corps creux destinés à contenir ou à véhiculer du carburant. Selon cette variante de l'invention, le mot « carburant » désigne aussi bien l'essence que le diesel ou tout autre fuel utilisé dans les moteurs à combustion interne. De
5 préférence, Les corps creux sont des réservoirs ou des tubulures à carburant.

Le procédé selon la présente invention s'applique particulièrement bien aux HDPE provenant de réservoirs à carburant usagés, et qui ont déjà été mis en oeuvre par extrusion-soufflage. Selon cette variante de l'invention, on peut mélanger un HDPE provenant d'un réservoir à essence avec un HDPE provenant
10 d'un réservoir à diesel.

Les réservoirs à carburant comprennent généralement des éléments métalliques (tels que la cartouche du filtre à essence, la bille du clapet anti-retour, le rotor de la pompe...) qu'il importe de séparer du HDPE avant de soumettre ce dernier au procédé selon cette variante de l'invention. En outre, étant donné que
15 l'extrusion nécessite de disposer de la résine sous une forme divisée, le réservoir est généralement broyé avant de soumettre sa résine constitutive au procédé selon cette variante de l'invention.

Il importe également d'éliminer du HDPE, les résidus d'hydrocarbures qui pourraient s'y trouver avant de lui appliquer le procédé selon cette variante de la présente invention. A cette fin, on peut par exemple utiliser une extraction au
20 moyen d'un solvant (n-hexane par exemple) ou de CO₂ supercritique (pour éliminer les résidus d'hydrocarbures lourds), et/ou un stripping au moyen de vapeur d'eau (pour éliminer les résidus d'hydrocarbures légers). Cette opération se fait de préférence sur la résine broyée, et non sur le squelette du réservoir.

Il importe de noter que lorsque cette variante de l'invention s'applique à un procédé industriel de fabrication de réservoirs à essence, ces réservoirs contiennent généralement différentes résines, à savoir : de la résine vierge, de la résine issue de réservoirs usagés additivée, et un mélange de telles résines ayant déjà été mis en
25 oeuvre plusieurs fois. En effet, il est généralement avantageux de ne pas souffler de la résine recyclée pure, mais uniquement dans un pourcentage pondéral correspondant à celui imposé par les normes environnementales et/ou la rentabilité du procédé. En outre, seulement 40% environ d'une paraison soufflée constitue effectivement le réservoir, le reste étant du déchet, qui est également recyclé au soufflage.

Il est par ailleurs apparu que, de manière surprenante, lorsqu'on injecte du fluor dans un réservoir incluant de la résine usagée additivée selon la présente
35

invention, le rapport F/C est sensiblement le même en surface et à coeur dans le réservoir. Par conséquent, la présente invention concerne également des réservoirs à essence susceptibles d'être obtenus par le procédé décrit précédemment et présentant un rapport F/C sensiblement identique en surface et à coeur dans le

5 réservoir. Ce rapport F/C peut par exemple être mesuré par XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy). Dans ce cas, une mesure normale à la surface (appelée mesure à 0°) donne le rapport F/C à coeur et une mesure oblique (ou mesure à 60°) donne le rapport F/C en surface.

La présente invention est illustrée de manière non limitative par l'exemple

10 suivant:

Exemple

On a fabriqué un mélange de résines vierge et recyclée similaire à celui qui serait extrudé-soufflé dans un procédé industriel utilisant comme source primaire (produit dit « frais »), 70% de résine vierge et 30% de résine issue de réservoirs

15 usagés et additivée, avec un taux de recyclage lié à la mise en œuvre de 60% (soit une utilisation de 40% de produit «frais » et de 60% de produit «rebroyé »), par un procédé en plusieurs étapes :

1 - Traitement des réservoirs:

Des réservoirs à carburant usagés ont subi les étapes suivantes :

- 20
- déchiquetage sous atmosphère d'eau pour éviter les explosions
 - démétallisation où les métaux ferromagnétiques sont enlevés par un aimant permanent ; les métaux non ferromagnétiques sont enlevés par un système à champ magnétique induit
 - broyage et essorage pour enlever les poussières

25

 - séparation par bain de décantation
 - lavage à l'hexane chaud pour enlever les hydrocarbures lourds
 - stripping pour enlever les hydrocarbures légers

2 - Additivation:

La résine obtenue à l'étape 1 est extrudée avec 0.5% de Recycloblend ® 660

30 dans une extrudeuse bi-vis co-rotative (BC 45) tournant à 111 RPM et utilisant le profil de vis et de température suivants.

N° de l'élément	Longueur cumulée (mm)	Code de l'élément	Pas (mm)	Longueur (mm)	Consigne de température (°C)
Z1	100	A : 50/100	50.0	100	180
	200	A : 50/100	50.0	100	
Z2	300	B : 33/100	33.3	100	190
	400	B : 33/100	33.3	100	
Z3	500	C : 25/100	25.0	100	210
	600	E : 14/100	14.3	100	
Z4	675	GI / KB 90/675	0.0	75	210
	700	G : -50/25	-50.0	25	
	800	C : 25/100	25.0	100	
Z5	900	C : 25/100	25.0	100	200
	1000	C : 25/100	25.0	100	
Z6	1100	C : 25/100	25.0	100	200
	1200	C : 25/100	25.0	100	
Z7	1300	D : 25/100	16.7	100	200
	1400	D : 25/100	16.7	100	
Filtre					185
Filière					200

Le MI (190°C, 21.6 kg) de la résine était de 6.4 g/10 min avant cette extrusion et de 5.6 g/10 min après, soit une réduction de 13%.

5 3 - Préparation du produit frais :

On a mélangé 70 % de résine vierge (Eltex RSB 174) avec 30% de résine recyclée obtenue à l'étape 2.

4 - Préparation du produit rebroyé :

10 Le produit frais préparé à l'étape 3 a été soufflé dans les conditions standards sur une machine d'extrusion-soufflage de type BAT 1000. Les réservoirs sont produits en extrusion continue dans les conditions suivantes : tête : BKC 400 ; filière 500mm ; moule : X74. Ces réservoirs ont été rebroyés et resoufflés 3 fois.

5 - Fabrication des réservoirs pour évaluation:

15 40 % du produit frais (étape 3) a été mélangé à 60% du produit rebroyé (étape 4). Le mélange a été soufflé dans les mêmes conditions que celles de l'étape 4. A la fin du soufflage, du fluor a été injecté dans le réservoir.

De l'Eltex RSB 714 additionné d'antioxydant N0060 a également été extrudé et soufflé comme à l'étape 4.

Enfin, un produit recyclé ayant subi l'étape 1,2 et 3 mais n'ayant pas été réadditivé avec du Recycloblend ® 660 à l'étape 2 mais avec un antioxydant classique (Irganox ® B225) à 0.2 % a également été extrudé et soufflé comme à l'étape 4.

6 - Evaluation des résultats.

Mesures XPS.

Afin de déterminer l'effet de la fluoration sur la surface interne des réservoirs, une étude XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) a été effectuée. Un XSAM800 (Kratos) X-ray Spectromètre a été utilisé en mode : « Fix Analyser Transmission » avec une énergie de passage de 10 eV et une radiation X MgK_{α} non monochromatisée ($h\nu = 1253.7$ eV). Les paramètres d'utilisation étaient 13kV et 10mA. Les analyses ont été effectuées dans une chambre maintenue sous ultra haut vide (UHV) de 10^{-7} Pa. Les résultats ont été analysés via un algorithme utilisant les moindres carrés dans un mode mixte Gaussian et Lorentsian.

Le rapport atomique F/C a été mesuré sur les 3 échantillons. Une mesure a été effectuée perpendiculairement à la surface (normal : 0°) et en oblique par rapport à la surface (angle de 60°). La mesure normale (0°) donne une idée de la concentration "bulk" (dans la masse) ; la mesure à 60° est une indication de la concentration en surface. Plus le rapport F/C est élevé, plus il y a du Fluor lié chimiquement au Carbone : un rapport de 2 indique que l'on est en présence de groupes $-CF_2-$.

Angle de la mesure	100% résine vierge	Vierge recyclé + Recycloblend ®660	Vierge recyclé + antioxydant standard
0° (Bulk)	1.77	1.86	1.70
60° (Surface)	1.88	1.865	1.75

25

En ce qui concerne la concentration en Fluor (bulk), l'échantillon recyclé avec du Recycloblend ® 660 possède la plus forte concentration en Fluor. De plus cette concentration semble être constante en fonction de l'épaisseur. La couche de fluor semble être la plus constante. En ce qui concerne la concentration en Fluor de la résine vierge, celle-ci semble être globalement plus faible mais légèrement plus élevée en surface. Il y a donc un peu plus de Fluor en surface mais cette

30

teneur diminue rapidement avec la profondeur (couche moins profonde). En ce qui concerne la résine recyclée ne contenant que de l'antioxydant, celle-ci possède une concentration plus faible tant en surface qu'en profondeur.

Mesure des propriétés des réservoirs.

- 5 Différents tests ont été faits sur les réservoirs. Dans le "burst test", la pression à l'intérieur du réservoir est augmentée régulièrement jusqu'à rupture de celui-ci. Dans le test de chute, un réservoir rempli d'éthylène glycol froid (-40°C) est lâché d'une hauteur de plus en plus grande jusqu'à rupture du réservoir. Pour la perméabilité, la perte en poids observée durant 24 heures d'un cycle de
- 10 température diurne/nocturne (après 24 semaines).

Propriété	100% résine vierge	Vierge recyclé + Recycloblend ®660	Vierge recyclé + antioxydant
Pression de rupture (Bar)	2.6	2.6	3.1
Hauteur de chute (m)	5	6	5
Perméabilité (g/CARB)	0.19	0.13	0.20

- Pour tous les tests, la résine recyclée contenant le Recycloblend ® est meilleure que la résine vierge et est meilleure que la résine recyclée contenant
- 15 l'antioxydant standard.

Mesure de propriétés rhéologiques des résines.

- Afin de comparer les propriétés rhéologiques des résines, la viscosité à 190° et à la contrainte de 1 sec⁻¹ a été mesurée sur une filière 0.3/1. Dans ce type de filière, l'écoulement a essentiellement une composante élongationnelle. Les
- 20 viscosités ont été mesurées sur les résines de départ, après les 3 cycles de soufflage/broyage et après mélange avec la résine «fraîche».

- Le résultat des mesures rhéologiques est représenté à la figure 1, où la courbe supérieure est relative à résine additivée de Recycloblend ® 660 et où la courbe inférieure est relative à la résine additivée d'Irganox ® B225. Les points de
- 25 ces courbes se rapportent dans l'ordre au produit "frais", au produit "frais" mis en oeuvre et rebroyé 1 fois, 2 fois et 3 fois, ainsi qu'au mélange final 40/60 (produit "frais"/produit rebroyé). L'ordonnée de ces courbes est la viscosité mesurée dans les conditions décrites ci-dessus.

- Au cours du cycle soufflage broyage, on peut constater que la viscosité
- 30 diminue progressivement. Lorsque ce produit est mélangé avec le produit frais additivé avec le Recycloblend ® 660 on observe une remontée des propriétés

- 10 -

rhéologiques (viscosité) et l'on peut donc réparer l'oxydation qu'a subit le produit. Cette amélioration du comportement ne s'observe pas lorsque l'additif utilisé est un simple antioxydant.

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé pour la mise en oeuvre par extrusion-soufflage d'un polyéthylène haute densité (HDPE) usagé sous forme particulière, selon lequel on extrude le HDPE usagé en mélange avec un époxyde polyfonctionnel, et on
5 soumet ensuite l'extrudat à une opération de soufflage.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'extrudat est dilué avec du HDPE usagé non additivé et/ou du HDPE vierge.
- 3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel l'époxyde polyfonctionnel est combiné à un phénol encombré et/ou à un phosphite et/ou à
10 un capteur d'acide.
- 4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'extrusion se fait sous des contraintes de cisaillement élevées permettant d'obtenir une réduction du Melt Index du HDPE (mesuré à 190°C selon la norme ISO 1133 et sous une charge adaptée pour obtenir une valeur supérieure ou égale
15 à 1 g/10 min) d'au moins 5% par rapport à sa valeur avant extrusion.
- 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'extrusion se fait dans une extrudeuse double vis équipée d'éléments malaxants disposés dès le premier tiers des vis.
- 6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, pour la
20 fabrication de corps creux destinés à contenir ou à véhiculer du carburant.
- 7 - Procédé selon la revendication précédente, pour la fabrication de réservoirs et de tubulures à carburant.
- 8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le HDPE usagé provient de réservoirs ou de tubulures à carburant usagés.
- 9 - Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le HDPE usagé a
25 subi une extraction au moyen d'un solvant ou de CO₂ supercritique et/ou un stripping au moyen de vapeur d'eau avant l'extrusion.

- 12 -

10 - Réservoir à carburant susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que il présente un rapport F/C sensiblement identique en surface et à coeur.

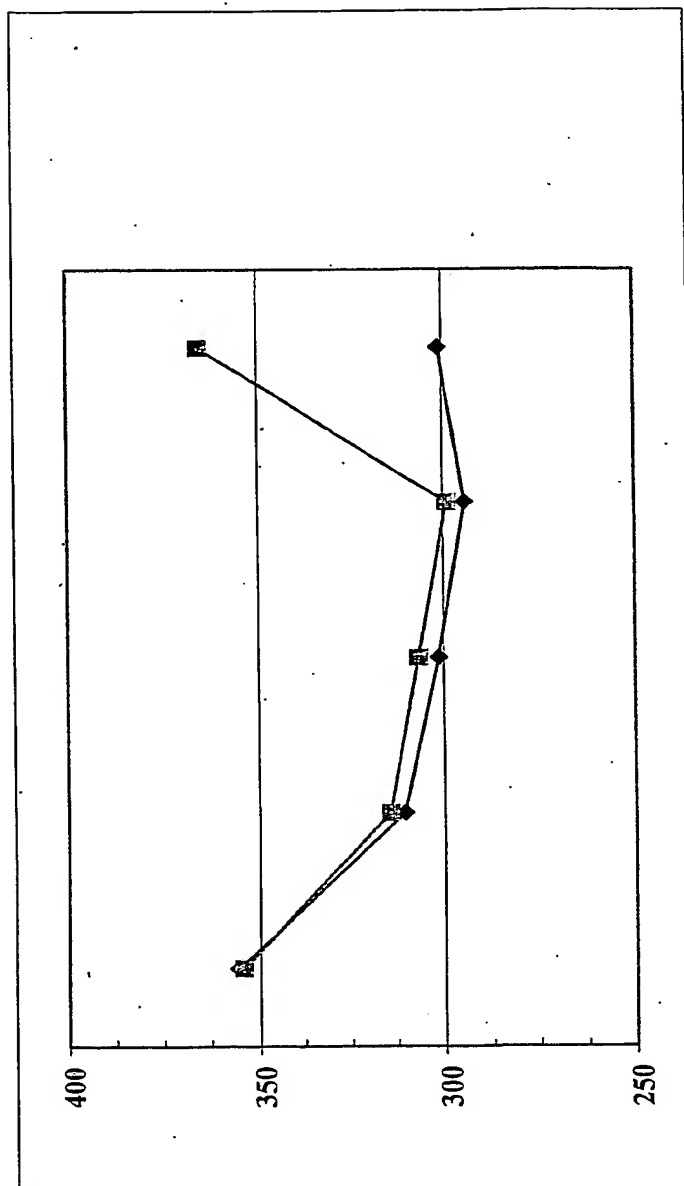


Figure 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inten Application No

PCT/EP 02/10389

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B29C49/04 B60K15/03 //B29K23:00, B29K63:00, B29K105:26,
B29L22:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B29C C08L C08K C08J B60K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, RAPRA, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 095 978 A (CIBA SC HOLDING AG) 2 May 2001 (2001-05-02) cited in the application paragraphs '0001!-'0007!, '0018!, '0103!-'0017!; claims 2,12-14	1-10
Y	EP 0 984 037 A (ROTH WERKE GMBH) 8 March 2000 (2000-03-08) claims 1,12	1-10
A	US 6 077 891 A (HOFFMANN KURT ET AL) 20 June 2000 (2000-06-20) column 15, line 10 - line 20; examples 2-4	1-8,10
A	DE 12 68 830 B (BASF AG) 22 May 1968 (1968-05-22) column 3, paragraph 2; claim 1	1

-/--



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 November 2002

Date of mailing of the international search report

20/11/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Nieuwenhuize, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Inte I Application No
 PCT/EP 02/10389

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 652 494 A (BAKER ROBERT M) 28 March 1972 (1972-03-28) page 1, line 12 -page 2, line 49	1
A	US 4 504 615 A (MILLS KENNETH R) 12 March 1985 (1985-03-12) table 3	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198504 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 1985-024747 XP002200499 & SU 1 100 287 A (CABLE IND RES DES), 30 June 1984 (1984-06-30) abstract	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no. 148 (C-072), 18 September 1981 (1981-09-18) & JP 56 081344 A (MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD), 3 July 1981 (1981-07-03) abstract	10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 134 (C-581), 4 April 1989 (1989-04-04) & JP 63 297440 A (TOKAI CARBON CO LTD), 5 December 1988 (1988-12-05) abstract	1
A	US 4 997 720 A (BOURBONAIS EDWARD ET AL) 5 March 1991 (1991-03-05) column 9, line 56	1
A	US 4 010 127 A (TAKA TOSHIO ET AL) 1 March 1977 (1977-03-01) column 4, line 21 - line 27; claim 1	1
A	PFAENDNER R: "ADDITIVES FOR RECYCLATES" PE PLAST EUROPE, CARL HANSER, MUNCHEN, DE, vol. 89, no. 7, July 1999 (1999-07), pages 21-23, XP001064973 ISSN: 0941-3596 page 7, column 2, paragraph 2	8
A	"STABILIZATION DOPING FOR RECYCLATES ARTIFICIAL HEAT AGEING AND ACCELERATED WEATHERING OF MIXED PP-RECYCLATES FROM VAN COMPONENTS" PE PLAST EUROPE, CARL HANSER, MUNCHEN, DE, vol. 90, no. 6, June 2000 (2000-06), pages 27-29, XP001064968 ISSN: 0941-3596 page 27; table 1	8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

 Inte Application No
 PCT/EP 02/10389

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1095978	A	02-05-2001	EP 1095978 A1	02-05-2001
			JP 2001151953 A	05-06-2001
EP 0984037	A	08-03-2000	EP 0984037 A1	08-03-2000
US 6077891	A	20-06-2000	AT 163443 T	15-03-1998
			AU 689781 B2	09-04-1998
			AU 6971394 A	03-01-1995
			CA 2163113 A1	22-12-1994
			DE 69408670 D1	02-04-1998
			DE 69408670 T2	24-09-1998
			WO 9429377 A1	22-12-1994
			EP 0702704 A1	27-03-1996
			ZA 9404016 A	09-02-1995
			JP 8511045 T	19-11-1996
DE 1268830	B	22-05-1968	DE 1260830 B	08-02-1968
US 3652494	A	28-03-1972	NONE	
US 4504615	A	12-03-1985	NONE	
SU 1100287	A	30-06-1984	SU 1100287 A1	30-06-1984
JP 56081344	A	03-07-1981	NONE	
JP 63297440	A	05-12-1988	JP 1883946 C	10-11-1994
			JP 6008368 B	02-02-1994
US 4997720	A	05-03-1991	US 4945005 A	31-07-1990
			AU 651133 B2	14-07-1994
			AU 8425491 A	18-02-1992
			BR 9106660 A	08-06-1993
			CA 2087257 A1	20-01-1992
			CN 1059740 A , B	25-03-1992
			EP 0539520 A1	05-05-1993
			KR 126140 B1	26-12-1997
			MX 9100191 A1	28-02-1992
			WO 9201747 A1	06-02-1992
			AU 617315 B2	28-11-1991
			AU 1596988 A	02-11-1988
			BR 8807434 A	22-05-1990
			CA 1321850 A1	31-08-1993
			CN 88101754 A , B	07-12-1988
			EP 0357643 A1	14-03-1990
			ES 2006620 A6	01-05-1989
			JP 6018940 B	16-03-1994
			JP 2502831 T	06-09-1990
			WO 8807564 A1	06-10-1988
US 4010127	A	01-03-1977	JP 1348123 C	13-11-1986
			JP 51109051 A	27-09-1976
			JP 60018695 B	11-05-1985
			JP 1128964 C	24-12-1982
			JP 51044147 A	15-04-1976
			JP 57020972 B	04-05-1982
			DE 2546237 A1	29-04-1976
			FR 2330724 A1	03-06-1977

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem internationale No

PC 1 / 1 02/10389

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 B29C49/04 B60K15/03 //B29K23:00, B29K63:00, B29K105:26,
B29L22:00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B29C C08L C08K C08J B60K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, RAPRA, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 1 095 978 A (CIBA SC HOLDING AG) 2 mai 2001 (2001-05-02) cité dans la demande alinéas '0001!-'0007!', '0018!', '0103!-'0017!; revendications 2,12-14	1-10
Y	EP 0 984 037 A (ROTH WERKE GMBH) 8 mars 2000 (2000-03-08) revendications 1,12	1-10
A	US 6 077 891 A (HOFFMANN KURT ET AL) 20 juin 2000 (2000-06-20) colonne 15, ligne 10 - ligne 20; exemples 2-4	1-8,10
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 novembre 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

20/11/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Nieuwenhuize, O

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

 Den ... ernationale No ...
 PCT/EP 02/10389

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DE 12 68 830 B (BASF AG) 22 mai 1968 (1968-05-22) colonne 3, alinéa 2; revendication 1	1
A	US 3 652 494 A (BAKER ROBERT M) 28 mars 1972 (1972-03-28) page 1, ligne 12 - page 2, ligne 49	1
A	US 4 504 615 A (MILLS KENNETH R) 12 mars 1985 (1985-03-12) tableau 3	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198504 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 1985-024747 XP002200499 & SU 1 100 287 A (CABLE IND RES DES), 30 juin 1984 (1984-06-30) abrégé	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no. 148 (C-072), 18 septembre 1981 (1981-09-18) & JP 56 081344 A (MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD), 3 juillet 1981 (1981-07-03) abrégé	10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN - vol. 013, no. 134 (C-581), 4 avril 1989 (1989-04-04) & JP 63 297440 A (TOKAI CARBON CO LTD), 5 décembre 1988 (1988-12-05) abrégé	1
A	US 4 997 720 A (BOURBONAIS EDWARD ET AL) 5 mars 1991 (1991-03-05) colonne 9, ligne 56	1
A	US 4 010 127 A (TAKA TOSHIO ET AL) 1 mars 1977 (1977-03-01) colonne 4, ligne 21 - ligne 27; revendication 1	1
A	PFAENDNER R: "ADDITIVES FOR RECYCLATES" PE PLAST EUROPE, CARL HANSER, MUNCHEN, DE, vol. 89, no. 7, juillet 1999 (1999-07), pages 21-23, XP001064973 ISSN: 0941-3596 page 7, colonne 2, alinéa 2	8

-/--

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der — internationale No

PCT/EP 02/10389

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>"STABILIZATION DOPING FOR RECYCLATES ARTIFICIAL HEAT AGEING AND ACCELERATED WEATHERING OF MIXED PP RECYCLATES FROM VAN COMPONENTS" PE PLAST EUROPE, CARL HANSER, MUNCHEN, DE, vol. 90, no. 6, juin 2000 (2000-06), pages 27-29, XP001064968 ISSN: 0941-3596 page 27; tableau 1</p>	8

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem internationale No
PCT/EP 02/10389

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1095978	A	02-05-2001	EP 1095978 A1	02-05-2001
			JP 2001151953 A	05-06-2001
EP 0984037	A	08-03-2000	EP 0984037 A1	08-03-2000
US 6077891	A	20-06-2000	AT 163443 T	15-03-1998
			AU 689781 B2	09-04-1998
			AU 6971394 A	03-01-1995
			CA 2163113 A1	22-12-1994
			DE 69408670 D1	02-04-1998
			DE 69408670 T2	24-09-1998
			WO 9429377 A1	22-12-1994
			EP 0702704 A1	27-03-1996
			ZA 9404016 A	09-02-1995
			JP 8511045 T	19-11-1996
DE 1268830	B	22-05-1968	DE 1260830 B	08-02-1968
US 3652494	A	28-03-1972	AUCUN	
US 4504615	A	12-03-1985	AUCUN	
SU 1100287	A	30-06-1984	SU 1100287 A1	30-06-1984
JP 56081344	A	03-07-1981	AUCUN	
JP 63297440	A	05-12-1988	JP 1883946 C	10-11-1994
			JP 6008368 B	02-02-1994
US 4997720	A	05-03-1991	US 4945005 A	31-07-1990
			AU 651133 B2	14-07-1994
			AU 8425491 A	18-02-1992
			BR 9106660 A	08-06-1993
			CA 2087257 A1	20-01-1992
			CN 1059740 A , B	25-03-1992
			EP 0539520 A1	05-05-1993
			KR 126140 B1	26-12-1997
			MX 9100191 A1	28-02-1992
			WO 9201747 A1	06-02-1992
			AU 617315 B2	28-11-1991
			AU 1596988 A	02-11-1988
			BR 8807434 A	22-05-1990
			CA 1321850 A1	31-08-1993
			CN 88101754 A , B	07-12-1988
			EP 0357643 A1	14-03-1990
			ES 2006620 A6	01-05-1989
			JP 6018940 B	16-03-1994
			JP 2502831 T	06-09-1990
			WO 8807564 A1	06-10-1988
US 4010127	A	01-03-1977	JP 1348123 C	13-11-1986
			JP 51109051 A	27-09-1976
			JP 60018695 B	11-05-1985
			JP 1128964 C	24-12-1982
			JP 51044147 A	15-04-1976
			JP 57020972 B	04-05-1982
			DE 2546237 A1	29-04-1976
			FR 2330724 A1	03-06-1977